

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-146441

(43)Date of publication of application : 01.09.1983

(51)Int Cl

B01J 23/46
B01D 53/36
B01J 37/02
F01N 3/28

(21)Application number : 57-027455

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 24.02.1982

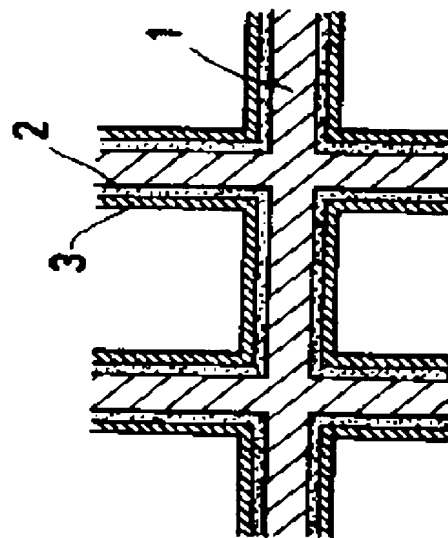
(72)Inventor : OGURA YOSHITSUGU
MIYOSHI NAOTO
YOSHIDA KAZUKO
SAKURAI SHIGENORI
SUZUKI YOSHIHIRO

(54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a catalyst for purification of exhaust gas which eliminates the mutual effect among the catalysts and improves purifying performance, by depositing a Pd-contg. alumina layer and a Pt-Rh or Rh-contg. alumina layer separately on a catalyst carrier.

CONSTITUTION: A Pd-contg. alumina layer 2 is formed as underlayer on a catalyst carrier 1 of a honeycomb shape, and a Pt-Rh or Rh-contg. alumina layers 3 is formed on said layer. Or both layers 2, 3 are formed in reverse order. The mutual effect of Pd and Pt or Rh is eliminated by such catalyst for purification and the purification performance for exhaust gas from an internal combustion engine, etc. is improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—146441

Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和58年(1983)9月1日

B 01 J 23/46

7624—4G

B 01 D 53/36

7404—4D

B 01 J 37/02

7624—4G

F 01 N 3/28

6634—3G

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 排気ガス浄化用触媒

豊田市トヨタ町1番地トヨタ自動車工業株式会社内

⑮ 特 願 昭57—27455

⑯ 発 明 者 桜井茂徳

⑰ 出 願 昭57(1982)2月24日

豊田市トヨタ町1番地トヨタ自動車工業株式会社内

⑱ 発 明 者 小倉義次

⑲ 発 明 者 鈴木喜博

豊田市トヨタ町1番地トヨタ自動車工業株式会社内

豊田市トヨタ町1番地トヨタ自動車工業株式会社内

⑳ 発 明 者 三好直人

㉑ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社

豊田市トヨタ町1番地トヨタ自動車工業株式会社内

豊田市トヨタ町1番地

㉒ 発 明 者 吉田和子

㉓ 代 理 人 弁理士 田淵経雄

明 細 書

1. 発明の名称

排気ガス浄化用触媒

2. 特許請求の範囲

- (1) ハニカム形状の触媒担体上にPdを含有するアルミナ層とPt-RhあるいはRhを含有するアルミナ層とを別の層に分離して担持したことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。
- (2) 特許請求の範囲第1項に記載の排気ガス浄化用触媒において、下層にPdを含有するアルミナ層が形成され、その層上にPt-RhあるいはRhを含むアルミナ層が形成されているもの。
- (3) 特許請求の範囲第1項に記載の排気ガス浄化用触媒において、下層にPt-RhあるいはRhを含有するアルミナ層が形成され、その層上にPdを含有するアルミナ層が形成されているもの。

3. 発明の詳細な説明

本発明は内燃機関の排気ガス浄化用触媒に関するものである。

内燃機関等自動車に排気ガス浄化用触媒は、耐久性、浄化性能等極めて高価な性能が要求されている。従来、自動車の排気ガス中に含まれるCO, HC, NOx等の有害成分を同時に除去するため有効な成分として、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)等の白金族金属を単独あるいは組合わせて担持した触媒が比較的優れた浄化性能を有するとされ、なかでも総合性能の優れたPt-Rh系触媒が広く用いられている。しかし、これらPt-Rh系触媒は高価格のため、価格的に1/2～1/3と安いPdをPtの替わりに用いたPt-Pd-Rh系あるいはPd-Rh系触媒の検討が近年進められている。Pt-Pd-Rh系触媒あるいはPd-Rh系触媒は、Pt-Rh系触媒に比べ酸化雰囲気における劣化が少ない浄化開始温度が低い等の長所がある反面、還元雰囲気では劣化が著しい、P, Pd等の被毒に弱い、PtやRhに対して相互作用がありRhおよびPtの性能を打ち消すような挙動を示すことがある等の欠点があり、これらの欠点を改良した触媒の出現が望まれていた。

本発明は、PdがPtあるいはRuと共存することによる相互作用をなくし、Pt-Ru系触媒あるいは、Pt-Pd-Ru系触媒の浄化性能を向上させた排気ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

この目的を達成するため、本発明の排気ガス浄化用触媒においては、ハニカム形状の触媒担体上にPdとPt、Ruとが各々別の層に分離して担持されている。具体的には、第1図に示すようにハニカム形状の触媒担体1上に下層としてPdを含有するアルミナ層2が形成され、当該アルミナ層上にPt-RuあるいはRuを含有するアルミナ層3が形成されている触媒。または、第2図に示すように、ハニカム形状の触媒担体1上に下層としてPt-RuあるいはRuを含有するアルミナ層3が形成され、当該アルミナ層上にPdを含有するアルミナ層2が形成されている触媒から成っている。

そしてこのように別の層として形成されることによりPdとPtあるいはRuとの相互作用がなく

なり、浄化性能が向上される。また、本発明の触媒によれば、Pd系触媒の特長とPt-Ru系触媒の特長とを兼ね備えた触媒が得られる。

つぎに本発明を以下の実施例でさらに詳細に説明する。

実施例1

酢酸で安定化したアルミナ含有率10^{wt}%のアルミナゾル300gに蒸留水250gを加え、さらに硝酸アルミニウム45gを加え、攪拌して混合懸濁液を得た。つぎに平均粒径10 μ mの γ -アルミナ粉末600gを混合懸濁液に加え、スラリーとした。このスラリー中にコージライト質モノリス担体用基材(直径93mm長さ76mm円筒状)を2分間浸漬し、引き上げてセル内のスラリーを空気流で吹き飛ばし150°Cで3時間乾燥、700°Cで2時間焼成して、アルミナ層を形成した。つぎにこの担体を塩化パラジウム塩酸溶液に1時間浸漬し、水酸化ホウ素ナトリウム水溶液で5分間還元後水洗および湯洗を行い、150°Cで3時間乾燥して、Pdを含むアルミナ層を得た。つ

ぎに、塩化ロジウムを含浸し乾燥した平均粒径10 μ mの γ -アルミナと、酢酸で安定化したアルミナゾル、蒸留水硝酸アルミニウムを用いて調製したスラリー中に上記担体(Pdを含むアルミナ層が形成されている)を2分間浸漬し、引き上げてセル内のスラリーを空気流で吹き飛ばし150°Cで3時間乾燥、500°Cで1時間焼成して、下層にPd、上層にRuを含有する触媒aを得た。なおこのときのPd、Ru含有量は表1に示すようであった。

実施例2

実施例1と同じ操作でコージライト質モノリス担体用基材(直径93mm、長さ76mm円筒状)にアルミナ層を形成した。つぎにこの担体を塩化ロジウム水溶液に1時間浸漬し、150°Cで3時間乾燥して、Ruを含むアルミナ層を得た。つぎに塩化パラジウムを担持した平均粒径10 μ mの γ -アルミナと酢酸で安定化したアルミナゾル、蒸留水、硝酸アルミニウムで調製したスラリー中に、上記担体(Ruを含むアルミナ層が形成

されている)を2分間浸漬し、引き上げてセル内のスラリーを空気流で吹き飛ばし、150°Cで3時間乾燥、500°Cで1時間焼成して、下層にRu、上層にPdを含有する触媒bを得た。なおこのときのPd、Ru含有量は表1に示すようであった。

実施例3

実施例1と同じ操作でコージライト質モノリス担体用基材にアルミナ層を形成し、塩化パラジウムを担持して、Pdを含むアルミナ層を得た。つぎに、塩化ロジウムおよびジニトロジアミノ白金を担持した平均粒径10 μ mの γ -アルミナと酢酸で安定化したアルミナゾル、蒸留水、硝酸アルミニウムで調製したスラリー中に上記担体(Pdを含むアルミナ層が形成されている)を2分間浸漬し、引き上げてセル内のスラリーを空気流で吹き飛ばし、150°Cで3時間乾燥、500°Cで1時間焼成して、下層にPd、上層にPt、Ruを含有する触媒cを得た。なお、このときのPd、Pt、Ruの含有量は表1のようであった。

なお、実施例1～3において、PdとRuあるいは

Pt-Rhを分離して担持した触媒が述べられたわけであるが、PdとRhあるいはPt-Rhを分離して担持する方法はこの例に限らず、スラリー中にPt、Pd等の溶液を投入する方法でも良く、また、焼成して γ -アルミナとなるようなアルミニウム塩の水溶液にPt、Pd、Rh等の塩を投入し、含浸する方法でも良い。またこれらを組合わせても良い。

また、上記の本発明の実施例を従来例と比較するため、つぎに述べる比較例を用意した。

比較例 1

実施例 1 と同様の操作でモノリス担体用基材にアルミナ層を形成した。なお、このときアルミナの付着量を確保するため、この操作を 2 回繰り返した。つぎにジニトロジアミノ白金水溶液中に 1 時間浸漬し、150°C で 3 時間乾燥した後、塩化ロジウム水溶液中に 1 時間浸漬、150°C で 3 時間乾燥して表 1 に示す触媒 a を得た。

比較例 2

比較例 1 と同じ操作でモノリス担体基材にア

ルミナ層を形成した。つぎに塩化パラジウム塩酸溶液に 1 時間浸漬し、水酸化ナトリウムで還元し、水洗、湯洗後 150°C で 3 時間乾燥した。つぎにジニトロジアミノ白金水溶液および塩化ロジウム水溶液の混合液中に上記担体を 1 時間浸漬し、150°C で 3 時間乾燥して、表 1 に示す触媒 b を得た。

上記の実施例、比較例を表示するとつぎの通りである。

表 1 担体 1 とあたりの触媒含有量 (g/L-cat)

触 媒 NO	Pd	Pt	Rh	備 考
a (実施例 1)	1.0	-	0.15	下層: Pd 上層: Rh
b (例 2)	↑	-	↑	下層: Rh 上層: Pd
c (例 3)	0.4	0.6	↑	下層: Pd 上層: Pt+Rh
d (比較例 1)	-	1.0	↑	Pt+Rh
e (例 2)	0.4	0.6	↑	Pt+Pd+Rh

これら a ないし e の触媒は以下の方法で耐久試験を実施し、浄化性能を評価した。耐久試験

は 6 気筒 2800 cc エンジンの排気系に触媒を設置する方法で実施し、 $A/F \div 14.6$ S.V.: 6 万 hr^{-1} 、触媒床温度は 720°C であった。なお、この耐久試験は被毒による劣化を促進させるために、エンジン排気系にエンジンオイルを 1 時間あたり 30 cc 滴下した。また、触媒の浄化性能評価は、CO: 0.8%, NOx: 2200 ppm, HC として C_3H_8 : 840 ppm, O_2 : 0.84%, H_2 : 0.17%, H_2O : 約 3%, CO_2 : 10%、残り N_2 のモデルガスを用い、S.V. 約 9 万 hr^{-1} の割合で触媒に通じて、NOx を還元させ、CO, HC を酸化させて、CO, HC, NOx の浄化率を測定した。このとき、モデルガスの温度は可変とし、150°C ~ 400°C の範囲で浄化率を測定した。結果を表 3 図および第 4 図に示す。一般に広く使用されている Pt-Rh 系触媒 d に比較して、Pt の一部を Pd に置きかえた低コスト化を計った Pt-Pd-Rh 系触媒 e は、低温での浄化性能は若干良いが、高温での性能は著しく悪化していることがわかる。これに対し、Pd と Pt-Rh あるいは Rh を別々の層に担持した触媒 a, b, c は低

温度で従来の Pt-Rh 系触媒より著しく高活性を示し、高温側でも同等以上の性能が得られ、Pt-Pd-Rh 系触媒が改良されていることがわかる。また、Pt の全部を Pd に置きかえた Pd-Rh 系触媒 a, b を比較すると、Pd を含有するアルミナ層を下層とし、上層に Rh を含有するアルミナ層を形成した触媒 a が、逆の場合の触媒 b より高活性であることがわかる。しかし、活性の低い触媒 b でも従来の方法で調製した Pt-Pd-Rh 系触媒 e より著しく高活性である。

以上の通りであるから、本発明の排気ガス浄化用触媒によるときは、Pt-Rh 触媒の Pt を Pd に置きかえて低コスト化を計るうえで問題となっていた浄化性能の悪化を本発明によつて触媒を調製することにより、解決することができるという効果が得られる。

表 1 担体 1 とあたりの触媒含有量 (g/L-cat)

触 媒 NO	Pd	Pt	Rh	備 考
a (実施例 1)	1.0	-	0.15	下層: Pd 上層: Rh
b (例 2)	↑	-	↑	下層: Rh 上層: Pd
c (例 3)	0.4	0.6	↑	下層: Pd 上層: Pt+Rh
d (比較例 1)	-	1.0	↑	Pt+Rh
e (例 2)	0.4	0.6	↑	Pt+Pd+Rh

これら a ないし e の触媒は以下の方法で耐久試験を実施し、浄化性能を評価した。耐久試験

値で従来の Pt-Rh 系触媒より著しく高活性を示し、高温側でも同等以上の性能が得られ、Pt-Pd-Rh 系触媒が改良されていることがわかる。また、Pt の全部を Pd に置きかえた Pd-Rh 系触媒 a, b を比較すると、Pd を含有するアルミナ層を下層とし、上層に Rh を含有するアルミナ層を形成した触媒 a が、逆の場合の触媒 b より高活性であることがわかる。しかし、活性の低い触媒 b でも従来の方法で調製した Pt-Pd-Rh 系触媒 e より著しく高活性である。

以上の通りであるから、本発明の排気ガス浄化用触媒によるときは、Pt-Rh 触媒の Pt を Pd に置きかえて低コスト化を計るうえで問題となっていた浄化性能の悪化を本発明によつて触媒を調製することにより、解決することができるという効果が得られる。

4 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の排気ガス浄化用触媒の一例に係る断面図、

第 2 図は本発明の排気ガス浄化用触媒の別の

例に係る断面図。

第3図は実施例1～3の触媒a, b, cおよび比較例1, 2の触媒d, eのCO活性を示す特性図。

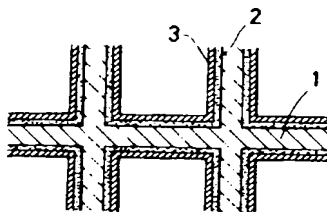
第4図は実施例1～3の触媒a, b, cおよび比較例1, 2の触媒d, eのNO_x活性を示す特性図である。

- 1 ヘニカム形状の触媒担体、
- 2 比を含有するアルミナ層、
- 3 比一塩あるいは塩を含有するアルミナ層。

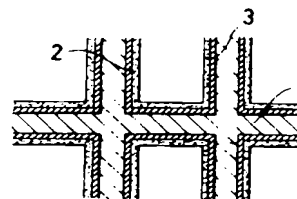
特許出願人 トヨタ自動車工業株式会社
代理人 弁護士 田 岡 経 雄



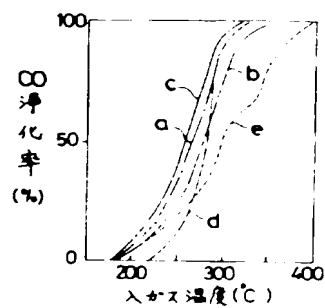
第1図



第2図



第3図



第4図

